



Patent  
Attorney's Docket No. 019519-348

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
Novuyuki KITA et al. ) Group Art Unit: 1752  
Application No.: 10/052,355 ) Examiner: Barbara Lee Gilliam  
Filed: January 23, 2002 ) Confirmation No.: 5391  
For: PROCESSES FOR PRODUCING )  
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE )

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japan Patent Application No. 2001-015911

Filed: January 24, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: November 28, 2003

By: Robert G. Mukai  
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2001年 1月24日

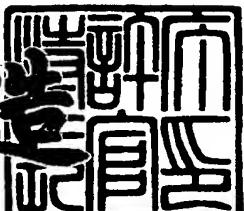
出願番号  
Application Number: 特願2001-015911

[ST.10/C]: [JP2001-015911]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2002年 3月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造  


出証番号 出証特2002-3012452

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P-36783  
 【提出日】 平成13年 1月24日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 G03F 7/26  
 B41N 3/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 喜多 信行

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 滝井 一嘉

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100105647

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基板上に、(1) インキ受容層、(2) ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素のコロイド粒子状酸化物または水酸化物を含有する親水層、並びに(3) 印刷機上で除去可能な親水性オーバーコート層をこの順に有し、かつインキ受容層、親水層および親水性オーバーコート層のうち少なくとも一つの層が光熱変換剤を含有する感熱性平版印刷用原板を、高出力の近赤外線又は赤外線レーザーで画像露光し、そのまま処理することなく印刷機の版胴に取り付け、版胴を回転させた後、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、又は水調量ロールをインキ着けロールに接触させ湿し水供給の役目を兼ねた該インキ着けロールを版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給し、オーバーコート層および露光部の親水層を除去することを含んだ平版印刷版の製造法。

【請求項2】 請求項1記載の感熱性平版印刷用原板を、レーザー露光装置が取り付けられた印刷機の版胴に取り付け、版胴を回転させながら印刷機に取り付けられた近赤外線又は赤外線レーザーで画像露光し、画像露光終了後そのまま版胴の回転を止めることなく湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、又は水調量ロールをインキ着けロールに接触させ湿し水供給の役目を兼ねた該インキ着けロールを版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給し、オーバーコート層および露光部の親水層を除去することを含んだ印刷機上での平版印刷版の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感熱性平版印刷用原板を用いて平版印刷版を製造する方法に関する。より詳しくは、感熱性平版印刷用原板にデジタル信号に基づいた近赤外線または赤外線レーザビームの走査露光による画像記録をした後、印刷機上現像を行い

、良好な印刷適性を有する平版印刷版を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

デジタル信号に基づいたレーザビーム走査露光によって印刷版を作製するコンピュータ・ツウ・プレート（C T P）システムは、多数の研究がなされている。その中で、一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指して、露光後そのまま印刷機に装着して印刷できる現像不要の平版印刷用原板も研究されている。例えば日本印刷学会誌、36巻148～163頁（1999）には、現像不要C T P刷版として種々の方法が記載されている。

【0003】

有望な方法の一つは、半導体レーザ、Y A G レーザ等の固体高出力赤外線レーザで露光し、露光部分を光を熱に変換する光熱変換剤で発熱させ、分解蒸発を起こさせるアブレーションを利用した方法である。

すなわち、親油性のインキ受容性表面またはインキ受容層を有する基板上に親水層を設け、親水層をアブレーション除去する方法である。

【0004】

WO 94/18005号公報には、親油性レーザー光吸収層の上に架橋した親水層を設け、この親水層をアブレーションする印刷版が記載されている。この親水層は、ポリビニルアルコールをテトラエトキシ珪素の加水分解物で架橋し、二酸化チタン粒子を含有させたものからなり、親水層の膜強度向上を図ったものである。この技術により耐刷力は向上したが、汚れにくさについては不十分で、さらなる改良が必要であった。

【0005】

WO 98/40212号公報及びWO 99/19143号公報には、基板上にインキ受容層、及びシリカなどの酸化物コロイドをアミノプロピルトリエトキシシランなどの架橋剤で架橋したものを主成分とする親水層を有し、現像なしで印刷機に装着できる平版印刷用原板が記載されている。この親水層は、炭化水素基を極力少なくして印刷汚れに対する耐性を高め、架橋剤でコロイドを架橋することにより耐刷力の向上を図っている。しかし、耐刷力は数千枚とまだ不十分である。

った。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来技術のアブレーションを利用した感熱性平版印刷用原板は、耐刷性と汚れ難さが両立していない上記の問題の他に、アブレーションで生じたカスの飛散によって、レーザー露光装置や光学系が汚染されるため、これらの装置にアブレーションカス捕捉装置を設ける必要があり、さらに捕捉装置を設けても汚染を十分に取り除くことは困難である問題があった。

【0007】

種々検討の結果、インキ受容性表面を有するかまたはインキ受容層を塗布した基板上に、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含む親水層、及び水溶性オーバーコート層を有する感熱性平版印刷用原板とすることにより、耐刷性に優れ、印刷汚れもなく、しかもアブレーションカスの飛散が抑制された感熱性平版印刷用原板が得られた（特願平11-247764号参照）。

しかしながら、かかる感熱性平版印刷用原板においてもなお、刷り出し時の着肉性が不十分で、完全に着肉するまでの損紙が多い問題があった。

【0008】

従って本発明の目的は、上記の新たな問題を解決することである。すなわち、露光後処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷を行う場合の、刷り出し着肉性を改良することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

1. 金属基板上に、（1）インキ受容層、（2）ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素のコロイド粒子状酸化物または水酸化物を含有する親水層、並びに（3）印刷機上で除去可能な親水性オーバーコート層をこの順に有し、かつインキ受容層、親水

層および親水性オーバーコート層のうち少なくとも一つの層が光熱変換剤を含有する感熱性平版印刷用原板を、高出力の近赤外線又は赤外線レーザーで画像露光し、そのまま処理することなく印刷機の版胴に取り付け、版胴を回転させた後、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、又は水調量ロールをインキ着けロールに接触させ湿し水供給の役目を兼ねた該インキ着けロールを版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給し、オーバーコート層および露光部の親水層を除去することを含んだ平版印刷版の製造法。

## 【0010】

2. 前記1記載の感熱性平版印刷用原板を、レーザー露光装置が取り付けられた印刷機の版胴に取り付け、版胴を回転させながら印刷機に取り付けられた近赤外線又は赤外線レーザーで画像露光し、画像露光終了後そのまま版胴の回転を止めることなく湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、又は水調量ロールをインキ着けロールに接触させ湿し水供給の役目を兼ねた該インキ着けロールを版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給し、オーバーコート層および露光部の親水層を除去することを含んだ印刷機上での平版印刷版の製造法。

## 【0011】

親水性オーバーコート層を有するアプレーション型の感熱性平版印刷用原板を用いる場合は、露光後印刷機上でオーバーコート層と露光部の親水層を機上現像で除去する必要がある。本発明者は、このタイプの平版印刷用原板を用いたときに刷り出しの着肉性が悪くなるのは、インキ受容部にオーバーコート層や親水層を構成する親水性成分が残存しているためと推測し、短時間の印刷作業の中で、これら親水性成分を効率的に除去する方法を検討した。

## 【0012】

特開平9-123387号には、疎水性熱可塑性重合体粒子を親水性結合剤中に分散した像形成層を用いた相変化型の感熱性平版印刷用原板の機上現像においては、湿し水とインキの供給の順番について、一般的には湿し水が先であるが、インキと同時でも、インキが先でも良いと記載されている。しかしながら、検討の結果は上記公報の記載とは異なっていた。すなわち、本発明の如きアプレーシ

ヨン型の感熱性平版印刷用原板の場合は、温し水とインキの供給のタイミングが親水性成分の除去性に大きな影響を及ぼし、温し水とインキを同時に供給する方法が、除去に対して最も効果があり、刷り出しの着肉性を顕著に良化できることを示した。本発明はこの発見に基づいたものである。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明に好適な金属基板としては、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼板などを挙げることができる。これらの中でアルミニウム基板が特に好ましい。

## 【0014】

アルミニウム基板の原料アルミニウム板は、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。すなわち、原料アルミニウム板は、純アルミニウム板あるいはアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。また、DC鋳造法を用いたアルミニウム鋳塊からのアルミニウム板でも、連続鋳造法による鋳塊からのアルミニウム板であっても良い。

## 【0015】

本発明に用いられる上記アルミニウム基板の厚みは0.05~0.6mm、好ましくは0.1~0.4mm、特に好ましくは0.15~0.3mmである。

## 【0016】

アルミニウム板を使用するに先立ち、表面の粗面化、陽極酸化などの表面処理をすることが好ましい。表面処理によりインキ受容層との接着性の確保が容易になる。

## 【0017】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法で行うことができる。例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法、化学的に

表面を選択溶解させる方法、あるいはこれらの方のうち2種以上の組み合わせによって行うことができる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉛酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。

## 【0018】

粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液によるアルカリエッチング処理をされ、さらに中和処理された後、陽極酸化処理を施される。

## 【0019】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には、硫酸、リン酸、亜酸、クロム酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、あるいは、それらの混酸が用いられる。これらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には、電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~50分の範囲であれば適当である。

これらの陽極酸化処理の中でも、特に、英國特許1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許3,511,661号公報に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

本発明のアルミニウム支持体の酸化皮膜量は、好ましくは2.0g/m<sup>2</sup>以上、より好ましくは2.0~6.0g/m<sup>2</sup>で、特に好ましくは2.0~4.0g/m<sup>2</sup>である。

## 【0020】

本発明で用いられる基板としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままで良いが、上層との接着性、断熱性などの一層の改良のため、必要に応じて、特願2000-65219号や特願2000-143387号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。

上記親水化処理のための好適な親水性化合物としては、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基をもつ化合物、糖類化合物、クエン酸、アルカリ金属珪酸塩、フッ化ジルコニウムカリウム、リン酸塩／無機フッ素化合物などを挙げることができる。

#### 【0021】

上記のようにして得られたアルミニウム基板の表面粗さは、中心線平均粗さ  $R_a$  が  $0.48 \mu m$  以上が好ましく、 $0.5 \mu m$  以上がさらに好ましい。 $R_a$  の上限は一概に決めがたいが、一般的には約  $0.7 \mu m$  までが好ましい。

#### 【0022】

本発明に用いられるインキ受容層は、有機高分子を含有する。有機高分子としては、溶媒に可溶で、親油性の皮膜を形成できるものが用いられる。さらには、上層である親水層の塗布溶媒に不溶であることが望ましいが、場合によっては一部上層の塗布溶媒に膨潤するものが、親水層との接着性に優れ、望ましい場合がある。親水層の塗布溶媒に可溶な有機高分子を用いる場合には、架橋剤を添加する等の工夫をして、インキ受容層を硬化させておくことが望ましい。

#### 【0023】

有用な有機高分子としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール化合物とアセトンとの縮合樹脂、ポリビニルアセテート、アクリル樹脂及びその共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、メタクリル樹脂及びその共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、ポリビニルフルマール、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、セルロースエステル樹脂、ポリ塩

化ビニルやポリ塩化ビニリデン等を挙げることができる。

これらの中で、より好ましい化合物として、側鎖にヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホンアミド基やトリアルコキシシリル基を有する樹脂が、基板や上層の親水層との接着性に優れ、場合によって架橋剤で容易に硬化するので望ましい。

その他、アクリロニトリル共重合体、ポリウレタン、側鎖にスルホンアミド基を有する共重合体や側鎖にヒドロキシル基を有する共重合体をジアゾ樹脂によつて光硬化させたものが好ましい。

#### 【0024】

本発明のインキ受容層に好適なエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA／エピクロロヒドリン重付加物、ビスフェノールF／エピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールA／エピクロロヒドリン重付加物、ビフェニル型ビスフェノール／エピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂／エピクロロヒドリン重付加物などを挙げることができる。具体的には、油化シェルエポキシ（株）製のエピコート1007（軟化点128℃、Mn約2900、エポキシ当量2000）、エピコート1009（軟化点144℃、Mn約3750、エポキシ当量3000）、エピコート1010（軟化点169℃、Mn約5500、エポキシ当量4000）、エピコート1100L（軟化点149℃、エポキシ当量4000）、エピコートYX31575（軟化点130℃、エポキシ当量1200）などを挙げることができる。

#### 【0025】

ノボラック樹脂およびレゾール樹脂としては、フェノール、クレゾール（m-クレゾール、p-クレゾール、m/p混合クレゾール）、フェノール／クレゾール（m-クレゾール、p-クレゾール、m/p混合クレゾール）、フェノール変性キシレン、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール（m-C1、p-C1）、ブロモフェノール（m-Br、p-Br）、サリチル酸、フロログルシノールなどと、アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどとの付加縮合物を挙げることができる。

## 【0026】

その他的好適な高分子化合物として以下(1)～(12)に示すモノマーをその構成単位とする通常1～20万の平均分子量を持つ共重合体を挙げることができる。

(1) 芳香族ヒドロキシ基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-およびp-ヒドロキシスチレン、o-、m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、

(2) 脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

## 【0027】

(3) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル、

(4) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル、

## 【0028】

(5) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N

—ヒドロキシエチルアクリルアミド、N—ヒドロキシエチルアクリルアミド、N—フェニルアクリルアミド、N—フェニルメタクリルアミド、N—ベンジルアクリルアミド、N—ベンジルメタクリルアミド、N—ニトロフェニルアクリルアミド、N—ニトロフェニルメタクリルアミド、N—エチル—N—フェニルアクリルアミドおよびN—エチル—N—フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

## 【0029】

(6) エチルビニルエーテル、2—クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル、

(7) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル、

(8) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

(9) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン、

(10) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン、

(11) N—ビニルピロリドン、N—ビニルカルバゾール、4—ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、

## 【0030】

(12) N—(o—アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N—(m—アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N—(p—アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N—[1—(3—アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N—(2—アミノスルホニルエチル)アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N—(o—アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N—(m—アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N—(p—アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N—[1—(3—アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N—(2—アミノスルホニルエチル)メタクリルアミドなどのスルホンアミド基含有アクリルアミドまたはメタクリルアミド類、また、o—

アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレート、o-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)メタクリレートなどのスルホンアミド基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル類。

#### 【0031】

これらの有機高分子を適当な溶媒に溶解させて、基板上に塗布乾燥させインキ受容層を基板上に設けることができる。有機高分子のみを溶媒に溶解させて用いることもできるが、架橋剤、接着助剤、着色剤、塗布面状改良剤、可塑剤を必要に応じて添加することができる。

その他、露光後のプリントアウト画像を形成させるための加熱発色系あるいは消色系添加剤が添加されてもよい。

#### 【0032】

有機高分子を架橋させる架橋剤としては、例えば、ジアゾ樹脂、芳香族アジド化合物、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、テトラアルコキシ珪素の初期加水分解縮合物、グリオキザール、アルデヒド化合物やメチロール化合物等を挙げることができる。

#### 【0033】

接着助剤としては、上記ジアゾ樹脂が基板および親水層との接着に優れるが、この他にシランカップリング剤、イソシアネート化合物、チタン系カップリング剤も有用である。

#### 【0034】

着色剤としては、通常の染料や顔料が用いられるが、特にローダミン6G塩化物、ローダミンB塩化物、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーンシュウ酸塩、キニザリン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-5-フェニルオキサゾールなどが挙げられる。他の染料として具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS

、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、メチレンブルー（CI 52015）、ペントピュアブルー（住友三国化学社製）、ブリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ベーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリドなどに代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノン系の染料あるいは特開昭62-293247号公報、特開平9-179290号公報に記載されている染料を挙げることができる。

上記色素は、インキ受容層中に添加される場合は受容層の全固形分に対し、通常約0.02~1.0重量%、より好ましくは約0.1~5重量%の割合ある。

#### 【0035】

さらに、塗布面状改良剤としてよく知られた化合物であるフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤も用いることができる。具体的にはパーフルオロアルキル基やジメチルシロキサン基を有する界面活性剤が塗布面上を整えることで有用である。

#### 【0036】

さらに、本発明のインキ受容層には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フクル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

#### 【0037】

さらに、本発明のインキ受容層に添加できる発色または消色系の添加剤としては、例えば、ジアゾ化合物やジフェニルヨードニウム塩のような熱酸発生剤とロイコ染料（ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、クリス

タルバイオレットのラクトン体等) や PH変色染料 (例えば、エチルバイオレット、ピクトリアピュアブルー B O H 等の染料) が組み合わせて用いられる。その他、E P 8 9 7 1 3 4 号明細書に記載されているような、酸発色染料と酸性バインダーの組合せも有効である。この場合、加熱によって染料を形成している会合状態の結合が切れ、ラクトン体が形成して有色から無色に変化する。

これらの添加剤の添加割合は、好ましくはインキ受容層固形分に対し 10 重量% 以下、より好ましくは 5 重量% 以下である。

#### 【0038】

上記インキ受容層を塗布する溶媒としては、アルコール類 (メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等) 、エーテル類 (テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン等) 、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等) 、エステル類 (酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ガンマーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等) 、アミド類 (ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等) 等を用いることができる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用される。塗布液中の上記インキ受容層成分 (添加剤を含む全固形分) の濃度は、好ましくは 1 ~ 50 重量% である。その他、上記のような有機溶媒からの塗布ばかりでなく、水性エマルジョンからも皮膜を形成させることができる。この場合の濃度は 5 重量% から 50 重量% が好ましい。

#### 【0039】

本発明のインキ受容層の乾燥塗布量は、好ましくは 0.25 ~ 0.7 g/m<sup>2</sup> 、より好ましくは 0.35 ~ 0.5 g/m<sup>2</sup> である。

#### 【0040】

本発明の親水層は、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンお

より遷移金属から選択された少なくとも一つの元素のコロイド粒子状酸化物または水酸化物を含有する。

【0041】

これらの元素のコロイド粒子状酸化物または水酸化物は、上記元素のハロゲン化物やアルコキシ化合物の加水分解、あるいは、水酸化物の縮合など種々の公知の方法によってコロイド分散液の分散相、すなわち、コロイド粒子として作られる。親水層を設けるための親水層塗布液に添加する場合は、コロイド分散液の状態で添加できる。

【0042】

これらの元素の酸化物または水酸化物のうち、特に好ましいものは、アルミニウム、ケイ素、チタンおよびジルコニウムから選択された少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物である。

【0043】

これらの元素の酸化物または水酸化物のコロイド粒子は、コロイドの粒径として、シリカの場合 5～100 nm の球形のものが好適である。10～50 nm の球状粒子が、50～400 nm の長さに連なったパールネックレス状のコロイド粒子も用いることができる。アルミニウムの酸化物または水酸化物のコロイド粒子のように 100 nm × 10 nm のような羽毛状のものも有効である。

これらのコロイド分散液は、日産化学工業（株）などの市販品を購入することもできる。

【0044】

これらのコロイド粒子の分散媒としては、水のほかに、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトンなどの有機溶媒も有用である。

【0045】

本発明の親水層には、上記コロイド粒子と共に、親水性樹脂を用いることができる。親水性樹脂を用いることにより親水層の皮膜性を強化し、耐刷性を向上できる。

親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル

、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

具体的な親水性樹脂として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそれらのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー、スチレーマレイン酸コポリマー、ポリアクリル酸およびそれらの塩、ポリメタクリル酸およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ならびに加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げができる。

#### 【0046】

これらの親水性樹脂の添加割合は、親水層固形分の40重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。

#### 【0047】

また、本発明の親水層には、芳香族水酸基を有する樹脂を用いることもできる。芳香族水酸基を有する樹脂を用いた場合は、親水層の皮膜性の向上と同時に、刷り出しの着肉性を改良することができる。

芳香族水酸基を有する樹脂としては、メタノールに25℃で5重量%以上溶解するものが好ましく、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ケトンピロガロール樹脂等のアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

#### 【0048】

好ましいノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、および3, 5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種の水酸基含有芳香族化合物を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒドの中から選ばれる少なくとも1種と酸性触媒下で付加縮合したノボラック樹脂が挙げられる。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒドおよびパラアルデヒドを使用してもよい。

その中でも、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合物、または、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60の混合物とアルデヒドとの付加縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒドの中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。

ノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1, 000～15, 000、さらに好ましくは1, 500～10, 000のものが用いられる。

#### 【0049】

好ましいレゾール樹脂としては、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビスフェノール-A、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の水酸基含有芳香族炭化水素類やその他の2個以上の水酸基を有する多核芳香族炭化水素類の少なくとも1種を、アルカリ性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド、およびアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトンから選ばれた少なくとも1種のアルデヒドまたはケトンと付加縮合させたものが挙げられる。

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒドおよびパラアルデヒドを使用してもよい。レゾール樹脂の重量平均分子

量は、好ましくは500～10,000、特に好ましくは1,000～5,000である。

#### 【0050】

好ましいポリビニルフェノール樹脂としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(o-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(m-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または2種以上の共重合体が挙げられる。ヒドロキシスチレン類は、芳香環に塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲンあるいは炭素数1～4個のアルキル基等の置換基を有していてもよく、従って、ポリビニルフェノール類としては、芳香環にハロゲンまたは炭素数1～4個のアルキル基を有していても良いポリビニルフェノールが挙げられる。

#### 【0051】

このほかに、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(o-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(m-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシスチレン類に、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸アルキルエステルやアクリル酸アルキルエステルを共重合したものも有用である。

ポリビニルフェノール樹脂は、通常、置換基を有していてもよいヒドロキシスチレンを、単独でまたは2種以上を、ラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合することにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行なったものでもよい。また、t-アブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などで、ポリビニルフェノール樹脂の一部の水酸基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000、特に好ましくは1,500～50,000である。

ケトンビロガロール樹脂としては、アセトンビロガロール樹脂が特に有用である。

#### 【0052】

これらの芳香族水酸基を有する樹脂の添加割合は、好ましくは親水層固形分の20重量%以下、より好ましくは12重量%以下である。

【0053】

本発明の親水層には、上記の元素のコロイド状酸化物または水酸化物および芳香族水酸基を有する樹脂の他に、コロイド状酸化物または水酸化物の架橋を促進する架橋剤を添加しても良い。そのような架橋剤としては、テトラアルコキシシランの初期加水分解縮合物、トリアルコキシシリルプロピル-N, N, N-トリアルキルアンモニウムハライド、または、アミノプロピルトリアルコキシシランが好ましい。その添加割合は、親水層固形分の5重量%以下が好ましい。

【0054】

さらに、本発明の親水層には、印刷時の耐刷力を増加させる目的で、上記の親水性樹脂あるいは芳香族水酸基を有する樹脂の架橋剤を添加してもよい。この様な架橋剤としては、ホルムアルデヒド、グリオキザール、ポリイソシアネート、テトラアルコキシシランの初期加水分解・縮合物、ジメチロール尿素およびヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。

【0055】

さらに、本発明の親水層には、塗布の面状を良化させるため、良く知られたフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリオキシエチレン系界面活性剤などを添加しても良い。

【0056】

本発明の親水層の乾燥塗布量は、好ましくは0.2~0.8g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.3~0.5g/m<sup>2</sup>である。

【0057】

本発明の感熱性平版印刷用原板は、保存や取り扱い時の親油性物質による親水層汚染や傷付き、素手で取り扱ったときの指紋跡付着の防止、およびアブレーションによるカスの発生低減のため、親水層上に親水性オーバーコート層を設けることができる。

【0058】

本発明に使用される親水性オーバーコート層は印刷機上で除去可能なものであ

り、水溶性樹脂、又は水溶性樹脂を部分的に架橋した水膨潤性樹脂から選ばれた樹脂を含有する。

## 【0059】

かかる水溶性樹脂は、水溶性の天然高分子及び合成高分子から選ばれ、架橋剤とともに用い、塗布乾燥された皮膜がフィルム形成能を有するものである。

本発明に好ましく用いられる水溶性樹脂の具体例としては、天然高分子では、アラビアガム、水溶性大豆多糖類、纖維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）、その変性体、ホワイトデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等、合成高分子では、ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルの加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ビニルアルコール／アクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、等を挙げることができる。

また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。しかし、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

## 【0060】

水溶性樹脂の少なくとも1種以上を部分架橋し、親水層上にオーバーコート層を形成する場合、架橋は、水溶性樹脂の有する反応性官能基を用いて架橋反応することにより行われる。架橋反応は、共有結合性の架橋であっても、イオン結合性の架橋であってもよい。

## 【0061】

架橋により、オーバーコート層表面の粘着性が低下して取り扱い性がよくなる

が、架橋が進み過ぎるとオーバーコート層が親油性に変化して、印刷機上におけるオーバーコート層の除去が困難になるので、適度な部分架橋が好ましい。

好ましい部分架橋の程度は、25℃の水中に印刷用原板を浸したときに、30秒～10分間では親水性オーバーコート層が溶出せず残存しているが、10分以上では溶出が認められる程度である。

#### 【0062】

架橋反応に用いられる化合物としては、架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリアルコキシリル化合物、多価金属塩化合物、ポリアミン化合物、アルデヒド化合物、ヒドラジンなどが挙げられ、該架橋反応は公知の触媒を添加し、反応を促進することもできる。

#### 【0063】

架橋性を有する公知の多官能性化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

#### 【0064】

ポリエポキシ化合物の具体例としては、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類もしくはそれらの水素添加物とエビハロヒドリンとのポリ縮合物、などが挙げられる。

#### 【0065】

ポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミンなどが挙げられる。

#### 【0066】

ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、液状ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリ

メチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、などの芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、またポリプロピレングリコール／トリレンジイソシアネート付加反応物などが挙げられる。

## 【0067】

シラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、など。

## 【0068】

チタネート化合物としては、テトラエチルオルトリケート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリアクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピル(ジオクチルホスフェート)チタネート)、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソプロピルトリインステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチル

ビス(ジトリジシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、など。

## 【0069】

アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、など。

## 【0070】

多価金属塩化合物としては、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属の水溶性塩が挙げられる

## 【0071】

これらの架橋剤は単独または2種以上を混合して使用することが可能である。これらの架橋剤のうち特に好ましい架橋剤は、水溶性の架橋剤であるが、非水溶性のものは分散剤によって水に分散して使用することができる。

## 【0072】

特に好ましい水溶性樹脂と架橋剤の組み合わせとしては、カルボン酸含有水溶性樹脂／多価金属化合物、カルボン酸含有水溶性樹脂／水溶性エポキシ樹脂、水酸基含有樹脂／ジアルデヒド類を挙げられる。

## 【0073】

架橋剤の好適な添加量は、水溶性樹脂の2～10重量%である。この範囲内で印刷機上でのオーバーコート層の除去性を損なうことなく、良好な耐水性が得られる。

## 【0074】

その他、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を添加することができる。この様な非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキ

シエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル等を挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤のオーバーコート層の全固形物中に占める割合は、0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは1～3重量%である。

#### 【0075】

本発明のオーバーコート層の乾燥塗布量は、0.1～4.0 g/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましい範囲は0.15～0.25 g/m<sup>2</sup>である。

この範囲内で、印刷機上でのオーバーコート層の除去性を損なうことなく、良好な汚れ防止、傷付き防止、指紋跡付着防止およびアブレーションカスの発生低減ができる。

#### 【0076】

本発明のインキ受容層、親水層およびオーバーコート層の少なくとも一つの層には、感度を高めるため、光を熱に変換させる機能の光熱変換剤が含有される。

#### 【0077】

光熱変換剤としては、700 nm以上の光を吸収する物質であればよく、種々の顔料や染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

#### 【0078】

顔料の種類としては、黒色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

#### 【0079】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いててもよい。表面処理の方法には親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアネート化合物等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。これらの顔料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で好ましい。そのような赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラックが特に好ましい。

#### 【0080】

本発明の親水層及びオーバーコート層に添加する顔料としては、特に水溶性又は親水性の樹脂と分散しやすく、かつ親水性を損わないように親水性樹脂やシリカゾルで表面がコートされたカーボンブラックが有用である。

#### 【0081】

顔料の粒径は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

#### 【0082】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P. 45～51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2. 3項（1990）シーエムシー）又は特許に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、ポリメチン染料、

シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

【0083】

さらに、赤外線吸収染料としては、例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム染料、英國特許434, 875号記載のシアニン染料や米国特許第4, 756, 993号記載の染料、米国特許第4, 973, 572号記載のシアニン染料、特開平10-268512号記載の染料、特開平11-235883号記載のフタロシアニン化合物を挙げることができる。

【0084】

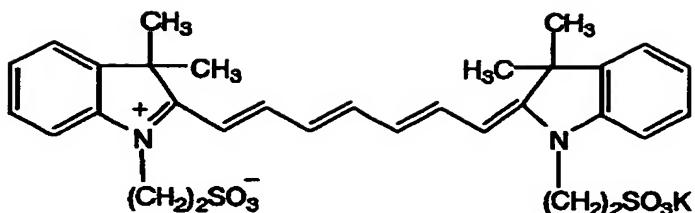
また、染料として米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン染料、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチントチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物、エポリン社製エポライトIII-178、エポライトIII-130、エポライトIII-125等も好ましく用いられる。

これらの中で、オーバーコート層及び親水層に添加するのに特に好ましい染料は水溶性染料で、以下に具体例を構造式で列挙する。

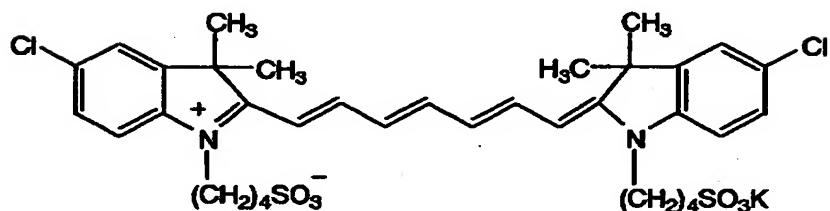
【0085】

【化1】

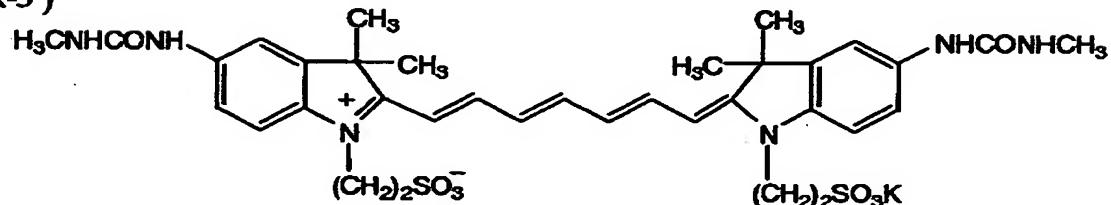
(IR-1)



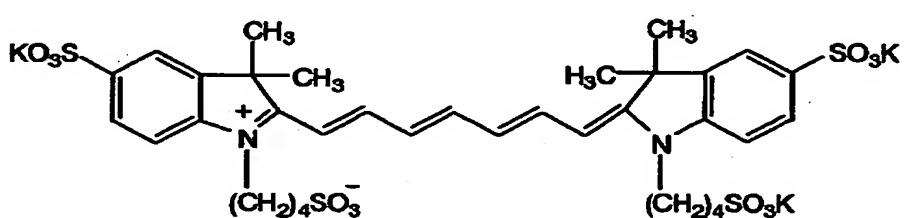
(IR-2)



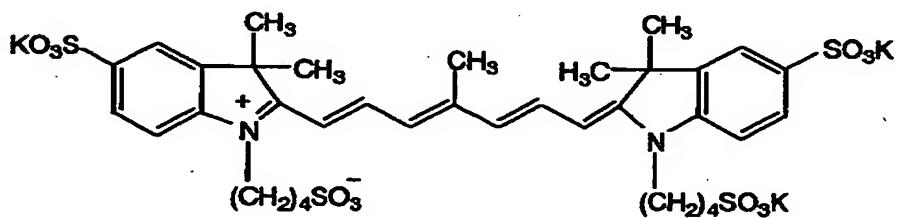
(IR-3)



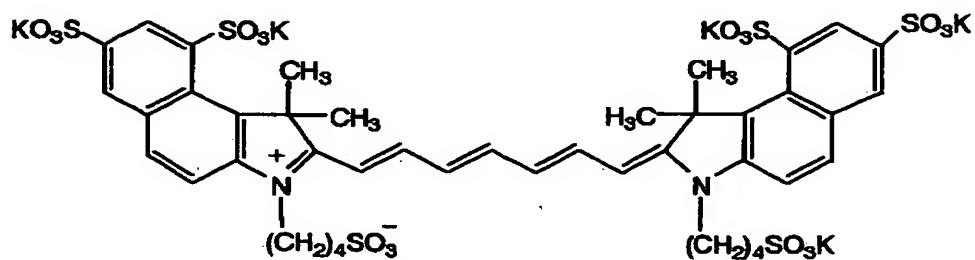
(IR-4)



(IR-5)



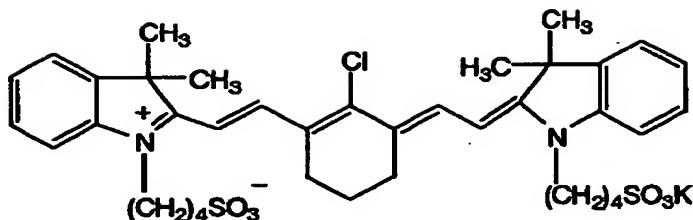
(IR-6)



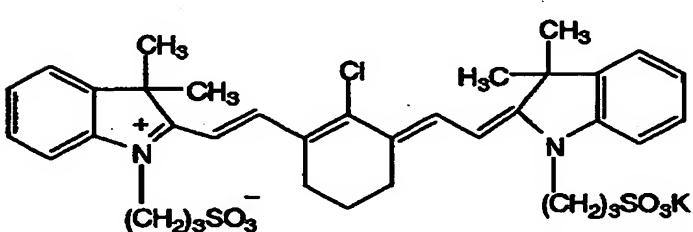
【0086】

【化2】

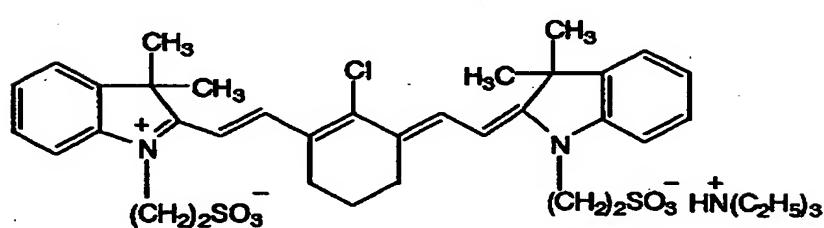
(IR-7)



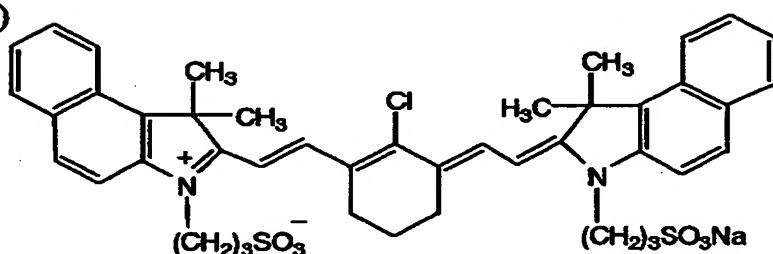
(IR-8)



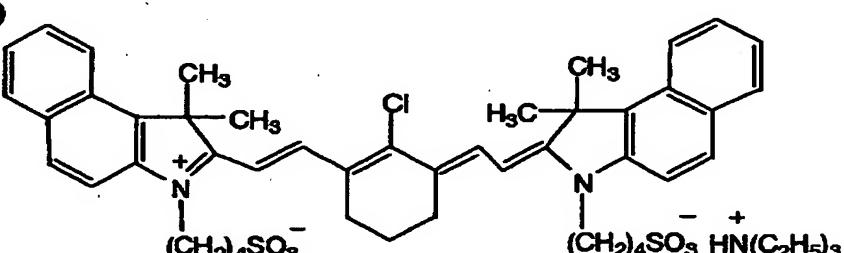
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)



【0087】

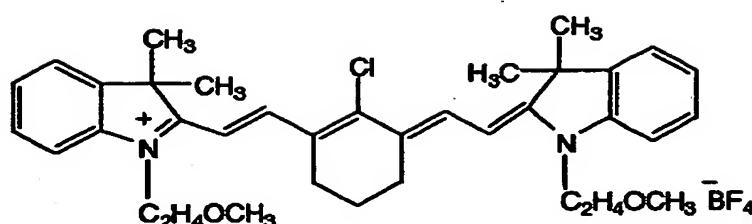
本発明のインキ受容層に用いる染料は、前記の赤外線吸収染料であっても良いが、好ましくはより親油性の染料が良い。より好ましい染料として、以下に例示

する染料を挙げることができる。

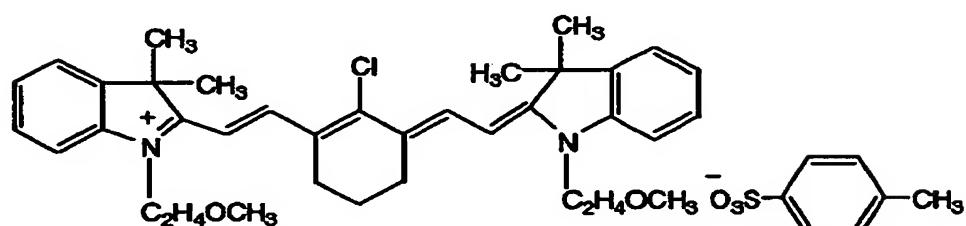
【0088】

【化3】

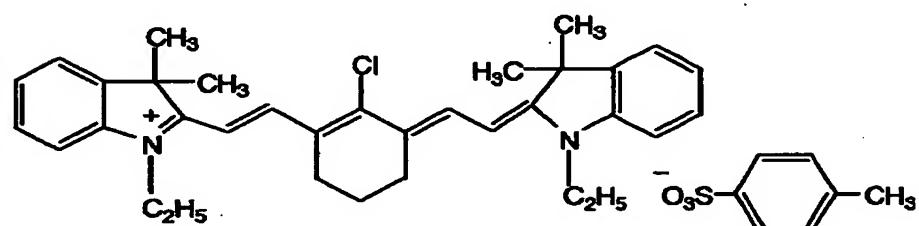
(IR-21)



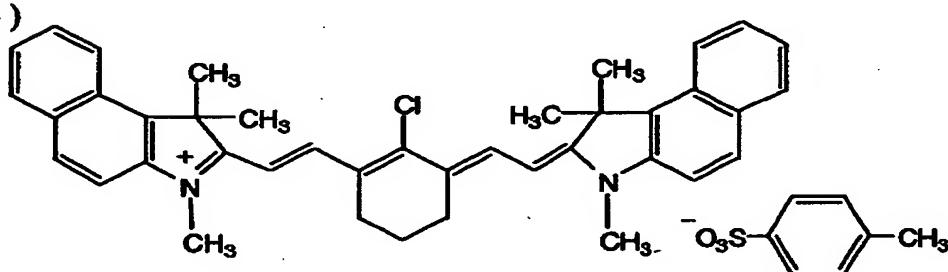
(IR-22)



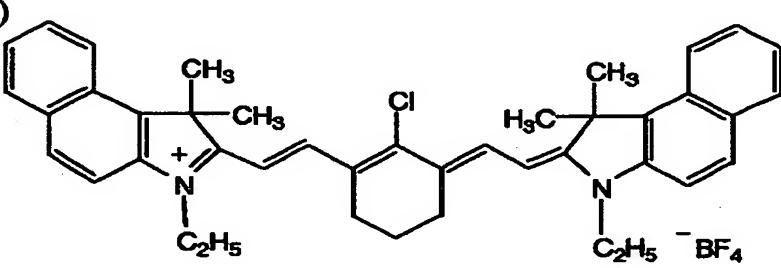
(IR-23)



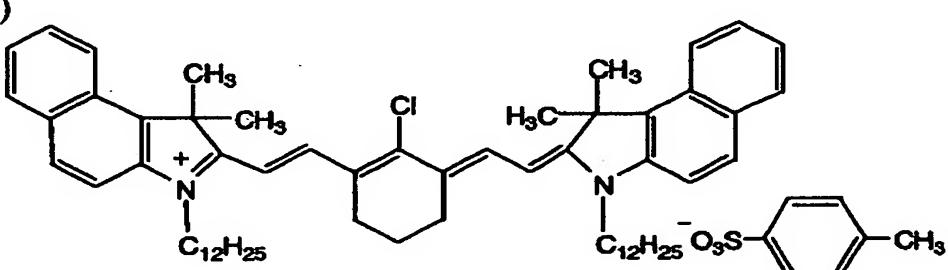
(IR-24)



(IR-25)

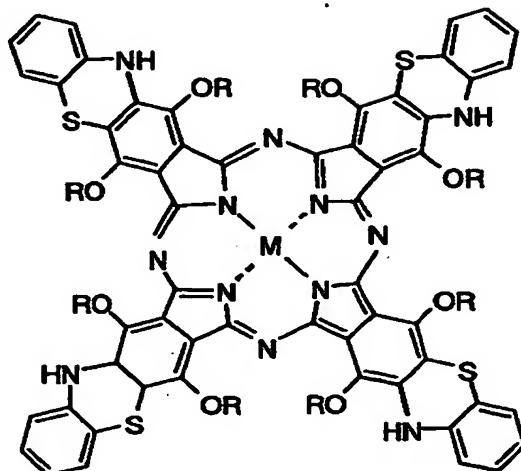


(IR-26)

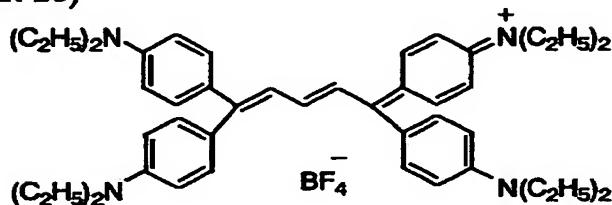


【0089】

【化4】

(IR-27)  $M=VO$ ,  $R=i-C_5H_{11}$ 

(IR-28)



【0090】

光熱変換剤の添加割合は、親水層では、親水層固形分の1～50重量%が好ましく、オーバーコート層では、オーバーコート層固形分2～50重量%が好ましく、インキ受容層では、インキ受容層固形分の20重量%以下が好ましい。

これらの範囲で、各層の膜強度を損なうことなく、良好な感度が得られる。

【0091】

本発明の平版印刷版の製造法に用いられる高出力の近赤外線レーザー又は赤外線レーザーとしては、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザを挙げることができる。

【0092】

本発明の感熱性平版印刷用原板は、上記レーザーを搭載したプレートセッター

で画像露光され、それ以上の処理なしに印刷機に装着される。次いで、オーバーコート層および露光部の親水層が湿し水およびインキの供給によって除去され、紙が供給されて印刷が開始される。レーザー描画装置を搭載した印刷機の場合は、印刷用原板を印刷機に取り付けた後に印刷機上で露光されるが、それ以降のプロセスは、通常の印刷機の場合と同じである。

## 【0093】

これらの工程のうち、機上現像における湿し水およびインキの供給の仕方が、刷り出し着肉性の向上を目的とする本発明の平版印刷版の製造法においては、重要である。

直接給水方式、すなわち、インキ着けロールとは独立した湿し水着けロールで湿し水を版面に供給するの湿し水供給装置、例えばコモリマチック給水装置、を備えた印刷機では、版を取り付けた版胴を回転させた後、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給することによって機上現像を行う。

## 【0094】

間接給水方式、すなわち、水調量ロールを第一インキ着けロールに接触させ、湿し水供給の役目を兼ねた第一インキ着けロールから版面に湿し水を供給する給水方式、例えばダールグレン給水方式、を備えた印刷機では、版胴を回転させた後、水調量ロールをインキ着けロールに接触させ、該インキ着けロールを版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給することによって機上現像を行う。

## 【0095】

アルカラー給水装置の如き直・間接給水方式、すなわち、第一インキ着けロールと湿し水着けロールをブリッジロールで結び、湿し水の一部をインキ着けロールからも版面に供給する給水方式を備えた印刷機では、直接給水方式の湿し水装置を備えた印刷機と同様、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させることによって機上現像を行う。

## 【0096】

上記プロセスの中で、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させるとの表現には、湿し水着けロールを版面に接触させ、間を置かずにイン

キ着けロールを版面に接触させる連続した操作も含んでいる。

## 【0097】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0098】

## 実施例1

## [感熱性平版印刷用原板の製造]

アルミニウム99.5重量%に、銅を0.01重量%、チタンを0.03重量%、鉄を0.3重量%、ケイ素を0.1重量%含有するJIS A 1050アルミニウム材の厚み0.24mm圧延板を、400メッシュのパミストン（共立窯業製）の20重量%水性懸濁液と回転ナイロンブラシ（6,10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを15重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム4.5重量%含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が5g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1重量%硝酸水溶液で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液（アルミニウム0.5重量%含有）中で、陽極時電圧10.5V、陰極時電圧9.3Vの矩形波交番波形電圧（電流比r=0.90、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて160C/dm<sup>2</sup>の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、35℃の10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が1g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50℃、30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

さらに、35℃の硫酸20重量%水溶液（アルミニウム0.8重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。すなわち、電流密度13A/g/m<sup>2</sup>で電解を行い、電解時間の調節により、陽極酸化皮膜重量2.7g/m<sup>2</sup>とした。

この支持体を水洗後、70℃のケイ酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に30秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。シリケート付着量は蛍光X線分析で測定したケイ素量で5mg/m<sup>2</sup>であった。

以上のようにして得られたアルミニウム基板は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.30で、中心線平均粗さは0.58μmであった。

## 【0099】

上記支持体上に、下記組成のインキ受容層塗布液を、塗布液量が11.25m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>になるようK6バーで塗布し、100℃、1分間加熱乾燥して、乾燥塗布量0.45g/m<sup>2</sup>のインキ受容層を得た。

## 【0100】

## (インキ受容層塗布液)

エピコート1009（油化シェルエポキシ（株）製）	0.8g
エピコート1001（油化シェルエポキシ（株）製）	0.2g
光熱変換剤（本明細書記載のIR-24）	0.2g
メチルエチルケトン	2g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	23g

## 【0101】

このようにして設けたインキ受容層の上に、下記の親水層塗布液をK6バーで塗布し、100℃、1分間乾燥して親水層乾燥塗布量0.39g/m<sup>2</sup>の親水層を設けた。

## 【0102】

## (親水層塗布液)

メタノールシリカ（日産化学工業（株）製：シリカ粒径10～20nm、30重量%含有メタノール溶液からなるコロイド）	3g
ポリアクリル酸（重量平均分子量25万）の5重量%メタノール溶液	2g
乳酸メチル	1g
メタノール	17.53g

## 【0103】

上記親水層上に、下記組成のオーバーコート層塗布液をK6バーで塗布し、100℃、90秒間乾燥して、乾燥塗布重量0.22g/m<sup>2</sup>のオーバーコート層を有する感熱性平版印刷用原板を作製した。

## 【0104】

(オーバーコート層塗布液)

アラビアガム 28 重量%含有水溶液	1. 5 g
光熱変換剤（本明細書記載の染料 I R - 1 0 ）	0. 042 g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテール (10 重量%含有水溶液)	0. 168 g
イオン交換水	22 g

## 【0105】

[平版印刷版の製造および印刷評価]

上記の感熱性平版印刷用原板をハイデルベルグ社製スピードマスター 74 D I 印刷機（830 nm 光を放出する 40 W の半導体レーザーを搭載した書込装置およびアルカラー給水装置を装着した 4 色印刷機）に取り付け、レーザー出力 16 W、版面エネルギー  $230 \text{ mJ/cm}^2$ 、版胴の回転数 12000 回転／時で画像露光した。露光終了後、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、版胴を 20 回転後、圧胴ローラーをオンにし同時にコート紙を供給した。10～12 枚印刷後に完全に着肉した 4 色のカラー印刷物が得られた。

ここで使用したインキは、大日本インキ化学工業（株）製 G E O S - G 墨、紅、黄、藍であり、湿し水は、富士写真フィルム（株）製 I F 1 0 1 (3%) / I F 2 0 2 (0.75%) の水溶液である。

印刷機の回転数 8000 回転／時で印刷を継続し、汚れのない良好な印刷物 2 万枚を得て刷了した。

## 【0106】

実施例 2

実施例 1 の感熱性平版印刷用原板を、クレオ社製トレンドセッター 3244 (830 nm 光を放出する 40 W の半導体レーザーを搭載したプレートセッター) にて、回転数 150 回転／時、レーザー出力 12.8 W、版面エネルギー  $200 \text{ mJ/cm}^2$  で露光した。露光した原板をそれ以上の処理をしないで、そのまま小森コーポレーション製の印刷機リスロン 26 (コモリマチック給水装置付き 2 色印刷機) に取付けた。次いで、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に

版面に接触させ、版胴を20回転後、圧胴ローラーをオンにし同時にコート紙を供給した。10枚印刷後には完全に着肉した2色のカラー印刷物が得られた。

ここで使用したインキは、大日本インキ化学工業（株）製G E O S - G 墨、紅であり、湿し水は、富士写真フィルム（株）製I F 1 0 2 の4%水溶液である。

印刷機の回転数8000回転／時で印刷を継続し、汚れのない良好な印刷物2万枚を得て刷了した。

#### 【0107】

##### 比較例1～2

実施例1～2において、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させる代わりに、先ず湿し水着けロールだけを接触させ、版胴を20回転させてからインキ着けロールを接触させ、次いで圧胴ロールをオンにする方法で機上現像を行った。それ以外は、実施例1～2と同様に操作した。

その結果、この方法では、どちらの印刷機においても着肉性が悪く、完全に着肉するまでに200～1000枚印刷しなければならなかった。

#### 【0108】

##### 実施例3

実施例2の印刷機をダールグレン給水装置を備えたハリスオーレリアH-125単色印刷機に代えて、平版印刷版の製造と印刷を実施した。版胴に露光済みの原板を取り付け、版胴を回転させた後、水調量ロールをインキ着けロールに接触させ、湿し水供給と兼用の該インキ着けロールを版面に接触させ、版胴を20回転後、圧胴ローラーをオンにし同時にコート紙を供給した。10枚印刷後には完全に着肉した印刷物が得られた。

使用したインキは、大日本インキ化学工業（株）製G E O S - G 墨であり、湿し水は、富士写真フィルム（株）製E U - 3 (1%) / イソプロピルアルコール(10%)の水溶液である。

印刷機の回転数8000回転／時で印刷を継続し、汚れのない良好な印刷物2万枚を得て刷了した。

#### 【0109】

##### 実施例4

実施例1で用いたインキを東洋インキ製造（株）製ハイエコー墨、紅、黄、藍に代えた以外は全て実施例1と同様にして、露光、印刷版の製造、印刷を行った。その結果、実施例1と同様、着肉枚数は10～12枚で、汚れのない良好なカラー印刷物が得られた。

#### 【0110】

#### 実施例5～6

実施例2で用いた湿し水の代わりに、実施例5では（株）日研化学研究所製アストロマークIII（3%）／イソプロピルアルコール（3%）の水溶液、実施例6ではAnchor社製JRZ Emerald 2964（4オンス/ガロン）／ARS-ML2013（3オンス/ガロン）の水溶液を用いた以外は全て実施例2と同様にして、露光、機上現像および印刷を行った。その結果、実施例5と実施例6いずれでも、着肉枚数は10枚で、汚れのない良好な印刷物が得られた。

#### 【0111】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、アブレーション型の感熱性平版印刷用原板を用いた印刷において、良好な刷り出し着肉性が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アブレーションを利用した感熱性平版印刷用原板を用いて、露光後そのまま印刷機に装着して印刷を行う場合の、刷り出し着肉性を改良する。

【解決手段】 金属基板上に、(1)インキ受容層、(2)ケイ素、アルミニウム等の元素のコロイド粒子状酸化物または水酸化物を含有する親水層、及び(3)印刷機上で除去可能な親水性オーバーコート層をこの順に有する感熱性平版印刷用原板を機上現像する方法であって、露光済みの感熱性平版印刷用原板を取り付けられた版胴を回転させた後、湿し水着けロールとインキ着けロールを同時に版面に接触させ、又は水調量ロールをインキ着けロールに接触させ湿し水供給の役目を兼ねた該インキ着けロールを版面に接触させ、インキと湿し水を版面に供給し、オーバーコート層および露光部の親水層を除去することを含む平版印刷版の製造法

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社